

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5102782号  
(P5102782)

(45) 発行日 平成24年12月19日 (2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日 (2012.10.5)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 B 5/14 (2006.01)	HO 1 B 5/14 A
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14 A
HO 5 B 33/28 (2006.01)	HO 5 B 33/28
CO 8 F 12/30 (2006.01)	CO 8 F 12/30
CO 8 G 73/00 (2006.01)	CO 8 G 73/00

請求項の数 6 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-553369 (P2008-553369)	(73) 特許権者	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成19年2月2日 (2007.2.2)	(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(65) 公表番号	特表2009-526351 (P2009-526351A)	(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
(43) 公表日	平成21年7月16日 (2009.7.16)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/002858		
(87) 国際公開番号	W02007/092296		
(87) 国際公開日	平成19年8月16日 (2007.8.16)		
審査請求日	平成22年2月2日 (2010.2.2)		
(31) 優先権主張番号	60/765,031		
(32) 優先日	平成18年2月3日 (2006.2.3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い仕事関数を有する透明な複合導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明な導電性材料を含む第 1 層と、  
ポリ（パーフルオロ - 2 - （2 - フルオロスルホニルエトキシ）プロピルビニルエーテ  
ル（「PSEPVE」）スルホン酸、ポリ[テトラフルオロエチレン（TFE）/ 3 , 3 ,  
4 - トリフルオロ - 4 - （パーフルオロスルホニルエトキシ） - トリシクロ [ 4 . 2 . 1  
. 0 <sup>2,5</sup> ] - ノナ - 7 - エン（NBD - PSEPVE）] スルホン酸、および、ポリ（パ  
ーフルオロエチレンエーテルスルホン酸）から選択される酸性基を含むフッ素化酸ポリマ  
ーを含む第 2 層と  
を含むことを特徴とする 5 . 0 e V より大きい仕事関数を有する複合導体。

【請求項 2】

前記透明な導電性材料が、第 1 2 族、1 3 族、および 1 4 族元素の混合酸化物、金属、  
および導電性ポリマーから選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の複合導体。

【請求項 3】

前記導電性材料がインジウム - スズ酸化物、インジウム - 亜鉛酸化物、アルミニウム -  
スズ酸化物、およびアンチモン - スズ酸化物から選択されることを特徴とする請求項 2 に  
記載の複合導体。

【請求項 4】

前記導電性材料が金、銀、銅、およびニッケルから選択されることを特徴とする請求項  
2 に記載の複合導体。

## 【請求項 5】

前記導電性材料が、それらのいずれも置換または非置換であってもよい、チオフェン、ピロール、アニリン、および多環芳香族化合物のホモポリマーならびにコポリマーから選択されることを特徴とする請求項 2 に記載の複合導体。

## 【請求項 6】

前記酸性基がフッ素化側鎖上にあることを特徴とする請求項 2 に記載の複合導体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は一般に透明な導体に、およびかかる透明な導体を含有する電子デバイスに関する。 10

## 【0002】

(関連出願の相互参照)

本出願は、全体として本明細書に参照により援用される、2006年2月3日出願の、スウ(Hsu)らの米国仮特許出願第60/765,031号、「高い仕事関数を有する透明な複合導体(Transparent Composite Conductors Having High Work Function)」の優先権を米国特許法第1.19条(e)に基づいて主張するものである。

## 【背景技術】

## 【0003】

20

過去に使用されてきた透明な導体には、インジウム - スズ酸化物(「ITO」)、インジウム - 亜鉛酸化物(「IZO」)、銀、およびカーボンナノチューブが含まれる。一般に、これらの導体は、5.0 eVより低い仕事関数を有する。電子デバイスでは、より高い仕事関数を有する透明な導体が必要とされている。

## 【0004】

【特許文献 1】米国特許第 5,463,005 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 3,282,875 号明細書

【特許文献 3】米国仮特許出願第 60/105,662 号明細書

【特許文献 4】国際公開第 9831716(A1)号パンフレット

【特許文献 5】米国仮特許出願第 60/176,881 号明細書 30

【特許文献 6】国際公開第 99/52954(A1)号パンフレット

【特許文献 7】欧州特許出願公開第 1 026 152 A1 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 4,358,545 号明細書

【特許文献 9】米国特許第 4,940,525 号明細書

【特許文献 10】米国特許第 4,433,082 号明細書

【特許文献 11】米国特許第 6,150,426 号明細書

【特許文献 12】国際公開第 03/006537 号パンフレット

【特許文献 13】米国特許出願公開第 2004-0102577 号明細書

【特許文献 14】米国特許出願公開第 2004-0127637 号明細書

【特許文献 15】米国特許第 6,670,645 号明細書 40

【特許文献 16】PCT 出願国際公開第 03/063555 号パンフレット

【特許文献 17】国際公開第 2004/016710 号パンフレット

【特許文献 18】PCT 国際公開第 03/008424 号パンフレット

【特許文献 19】国際公開第 03/091688 号パンフレット

【特許文献 20】国際公開第 03/040257 号パンフレット

【特許文献 21】米国特許第 6,303,238 号明細書

【特許文献 22】PCT 国際公開第 00/70655 号パンフレット

【特許文献 23】国際公開第 01/41512 号パンフレット

【非特許文献 1】A. フェイリング(A. Feiring)ら著、J. Fluorine Chemistry 105(2000)、129-135 ページ 50

【非特許文献2】A. フェイリングら著、Macromolecules 33 (2000) 9262 - 9271 ページ

【非特許文献3】D. D. デスマルチュー (D. D. Desmarteau) 著、J. Fluorine Chem. 72 (1995)、203 - 208 ページ

【非特許文献4】A. J. アップルバイ (A. J. Appleby) ら著、J. Electrochem. Soc. 140 (1993 - 1)、109 - 111 ページ

【非特許文献5】Y. ワン (Y. Wang) 著、カーク - オスマー化学技術百科事典 (Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)、第4版、第18巻、1996年、837 - 860 ページ

【非特許文献6】Surface Science、316 (1994)、380 ページ

10

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

5.0 eV より大きい仕事関数を有する複合導体が提供される。本複合導体は、5.0 eV 未満の仕事関数を有する透明な導電性材料を含む第1層と、フルオロポリマー酸またはフッ素化ポリスルホンイミドを含む第2層とを含む。

【0006】

上記の透明な複合導体を含有する電子デバイスもまた提供される。

【0007】

前述の一般的な説明および以下の詳細な説明は、例示的および説明的なものであり、添付の特許請求の範囲に規定されるような本発明を限定するものではない。

20

【0008】

実施形態は、本明細書に提示されるような概念の理解を高めるために添付の図に例示される。

【0009】

当業者は、図中の対象が簡単および明確にするために例示され、そして一定の縮尺で必ずしも描かれていないことを理解するであろう。例えば、図中の対象の幾つかの寸法は、実施形態の理解を高めることを助けるために他の対象と比べて拡大されていることがある。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0010】

5.0 eV より大きい仕事関数を有する複合導体が提供される。本複合導体は、透明な導電性材料を含む第1層と、フッ素化酸ポリマーを含む第2層とを含む。

【0011】

一実施形態では、第1層は5.0 eV 未満の仕事関数を有する。

【0012】

一実施形態では、第1層は第2層の厚さより大きい厚さを有する。

【0013】

一実施形態では、第2層は100 nm 未満の厚さを有する。一実施形態では、厚さは10 nm 未満である。

40

【0014】

上記の透明な複合導体を含有する電子デバイスもまた提供される。

【0015】

多くの態様および実施形態は本明細書に記載され、例示的なものであるに過ぎず、限定するものではない。本明細書を読んだ後で、当業者は、他の態様および実施形態が本発明の範囲から逸脱することなく可能であることを理解するであろう。

【0016】

実施形態の任意の1つまたは複数の他の特徴および利益は、以下の詳細な説明から、および特許請求の範囲から明らかであろう。詳細な説明は、先ず用語の定義および明確化、引き続き透明な導電性材料、フッ素化酸ポリマー、複合導体の製造方法、有機電子デバイ

50

ス、そして最後に実施例を取り扱う。

【0017】

(1.用語の定義および明確化)

下に記載される実施形態の詳細を取り扱う前に、幾つかの用語が定義されるかまたは明確にされる。

【0018】

用語「導体」およびその変形は、電流が電位の実質的な降下なしにかかる層材料、部材、または構造を通して流れるような電気特性を有する層材料、部材、または構造を意味することを意図される。本用語は半導体を含むことを意図される。一実施形態では、導体は、少なくとも  $10^{-6} \text{ S/cm}$  の導電率を有する層を形成するであろう。

10

【0019】

用語「仕事関数」は、表面から無限の距離離れたポイントまである材料から電子を取り去るために必要な最小エネルギーを意味することを意図される。

【0020】

用語「フッ素化酸ポリマー」は、炭素に結合した少なくとも1つの水素がフッ素で置換された、酸性基を有するポリマーを意味する。本用語は、全てのC-H水素がフッ素で置換されているパーフッ素化合物を含む。用語「酸性基」は、ブレンステッド塩基に水素イオンを供与して塩を形成するためにイオン化することでできる基を意味する。

【0021】

用語「フルオロポリスルホンイミド」は、多数のスルホンイミド基を有し、炭素に結合した少なくとも1つの水素がフッ素で置換されたポリマーを意味する。本用語は、全てのC-H水素がフッ素で置換されているパーフッ素化合物を含む。

20

【0022】

用語「透明な」は、使用される厚さで、材料が400~700nmの範囲の入射光の少なくとも50%を透過させることを意味することを意図される。一実施形態では、材料は入射光の少なくとも80%を透過させる。材料は1つの厚さで透明であり、そしてより大きい厚さで透明ではないことがあることは理解される。

【0023】

本明細書で用いるところでは、用語「含む (comprises)」、「含んでいる (comprising)」、「含む (includes)」、「はじめとする (including)」、「有する (has)」、「有している (having)」またはそれらの任意の他の変形は非限定的な包含をカバーすることを意図される。例えば、要素のリストを含むプロセス、方法、物品、もしくは装置は、それらの要素のみに必ずしも限定されず、明示的にリストされない、またはかかるプロセス、方法、物品、もしくは装置に固有の他の要素を含んでもよい。さらに、相反する明示的な記載がない限り、「または」は包含的な「または」を意味し、排他的な「または」を意味しない。例えば、条件AまたはBは、次の任意の1つによって満たされる：Aは真（または存在する）およびBは偽（または存在しない）、Aは偽（または存在しない）およびBは真または存在する）、ならびにAおよびBの両方とも真（または存在する）。

30

【0024】

同様に、単数形（「a」または「an」）の使用は、本明細書に記載される要素および構成要素を記載するために用いられる。これは、便宜上および本発明の範囲の一般的な意味を示すために行われるに過ぎない。この記載は、1つまたは少なくとも1つおよび単数形を含むと読まれるべきであり、単数が別段に意図されていることが明らかでない限り複数をも含む。

40

【0025】

元素の周期表内の列に相当する族番号は、化学および物理学のCRCハンドブック (CRC Handbook of Chemistry and Physics)、第81版 (2000 - 2001年)に見られるような「新たな表記法」慣習を用いる。

【0026】

50

特に定義されない限り、本明細書に用いられる全ての技術および科学用語は、本開示に関係する当業者によって一般的に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書に記載されるものに類似または等価の方法および材料を本発明の実施形態の実施または試験に用いることができるが、好適な方法および材料は下に記載される。本明細書に記載される全ての刊行物、特許出願、特許、および他の参考文献は、特に記載がない限り、全体として参照により本明細書に援用される。矛盾が生じた場合には、定義を含む本明細書が優先される。加えて、材料、方法、および実施例は例示的なものであるに過ぎず、限定的であることを意図されない。

#### 【0027】

本明細書に記載されない限り、具体的な材料、処理行動、および回路に関する多くの詳細は慣例的なものであり、教科書および有機発光ダイオードディスプレイ、光検出器、光起電、および半導体部材技術内の他の情報源に見いだされ得る。

#### 【0028】

##### (2. 透明な導体)

複合導体中の第1層は透明な導電性材料を含む。一実施形態では、第1層は5.0 eV未満の仕事関数を有する。導電性材料は金属、混合金属、合金、金属酸化物、混合酸化物、導電性ポリマーまたはカーボンナノチューブであることができる。

#### 【0029】

一実施形態では、導電性材料は、第12族、13族および14族元素の混合酸化物から選択される。本明細書で用いるところでは、語句「混合酸化物」は、第2族元素または第12族、13族、もしくは14族元素から選択された2つ以上の異なるカチオンを有する酸化物を意味する。導電性混合酸化物の幾つかの非限定的な、具体的な例には、インジウム-スズ酸化物(「ITO」)、インジウム-亜鉛酸化物、アルミニウム-スズ酸化物、およびアンチモン-スズ酸化物が挙げられるが、それらに限定されない。一実施形態では、導電性材料はITOである。

#### 【0030】

一実施形態では、導電性材料は金属である。金属層は、本明細書に定義されるように、透明であるために十分に薄いであろう。一実施形態では、金属は金、銀、銅、またはニッケルである。一実施形態では、金属は銀である。

#### 【0031】

一実施形態では、導電性材料は導電性ポリマーである。導電性ポリマーの幾つかの非限定的な、具体的な例には、置換または非置換であってもよく、チオフェン、ピロール、アニリン、および多環芳香族化合物のホモポリマーならびにコポリマーが挙げられる。用語「多環芳香族化合物」は、2つ以上の芳香環を有する化合物を意味する。環は1つまたは複数の結合で連結されていてもよいし、またはそれらは一緒に縮合していてもよい。用語「芳香環」は複素芳香環を含むことを意図される。「多環複素芳香族」化合物は少なくとも1つの複素芳香環を有する。

#### 【0032】

##### (3. フッ素化酸ポリマー)

フッ素化酸ポリマーは、フッ素化されている、そして酸性プロトンを含む酸性基を有する任意のポリマーであることができる。本用語には、部分的におよび完全にフッ素化された材料が含まれる。一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは高度にフッ素化されている。用語「高度にフッ素化されている」は、炭素に結合した利用可能な水素の少なくとも50%がフッ素で置換されたことを意味する。酸性基は、イオン化できるプロトンを提供する。一実施形態では、酸性プロトンは3未満のpKaを有する。一実施形態では、酸性プロトンは0未満のpKaを有する。一実施形態では、酸性プロトンは-5未満のpKaを有する。酸性基はポリマー主鎖に直接結合することができるか、またはそれはポリマー主鎖上の側鎖に結合することができる。酸性基の例には、カルボン酸基、スルホン酸基、スルホンイミド基、リン酸基、ホスホン酸基、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。酸性基はすべて同じものであることができるか、またはポリマー

10

20

30

40

50

は2つ以上のタイプの酸性基を有してもよい。

【0033】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは水溶性である。一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは水に分散する。

【0034】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは有機溶媒湿潤性である。用語「有機溶媒湿潤性」は、フィルムに成形されたときに、有機溶媒によって湿潤性である材料を関する。一実施形態では、湿潤性材料は、40°以下の接触角のフェニルヘキサンによって湿潤性であるフィルムを形成する。本明細書で用いるところでは、用語「接触角」は図1に示される角度を意味することを意図される。液体媒体の小滴について、角度は、表面の平面と小滴の外縁から表面への線との交差点によって画定される。さらに、角度は、塗布された後小滴が表面上で平衡位置に達した後に測定される、すなわち「静的接触角」である。有機溶媒湿潤性フッ素化ポリマー酸のフィルムが表面として表される。一実施形態では、接触角は35°以下である。一実施形態では、接触角は30°以下である。接触角の測定方法はよく知られている。

10

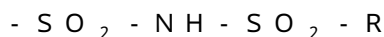
【0035】

一実施形態では、ポリマー主鎖はフッ素化されている。好適なポリマー主鎖の例には、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド、ポリアクリルアミド、ポリスチレン、およびそれらのコポリマーが挙げられるが、それらに限定されない。一実施形態では、ポリマー主鎖は高度にフッ素化されている。一実施形態では、ポリマー主鎖は完全にフッ素化されている。

20

【0036】

一実施形態では、酸性基はスルホン酸基またはスルホンイミド基である。スルホンイミド基は式：



(式中、Rはアルキル基である)

で表される。

【0037】

一実施形態では、酸性基はフッ素化側鎖上にある。一実施形態では、フッ素化側鎖は、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、エーテル基、およびそれらの組み合わせから選択される。

30

【0038】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは、ペンダント・フッ素化エーテルスルホネート、フッ素化エステルスルホネート、またはフッ素化エーテルスルホンイミド基付きの、フッ素化オレフィン主鎖を有する。一実施形態では、ポリマーは、1,1-ジフルオロエチレンと2-(1,1-ジフルオロ-2-(トリフルオロメチル)アリルオキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸とのコポリマーである。一実施形態では、ポリマーは、エチレンと2-(2-(1,2,2-トリフルオロビニルオキシ)-1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロポキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸とのコポリマーである。これらのコポリマーは、相当するスルホンフルオリドポリマーとして製造することができ、次にスルホン酸形に変換することができる。

40

【0039】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは、フッ素化されたおよび部分的にスルホン化されたポリ(アリーレンエーテルスルホン)のホモポリマーまたはコポリマーである。コポリマーはブロックコポリマーであることができる。コモノマーの例には、ブタジエン、ブチレン、イソブチレン、スチレン、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。

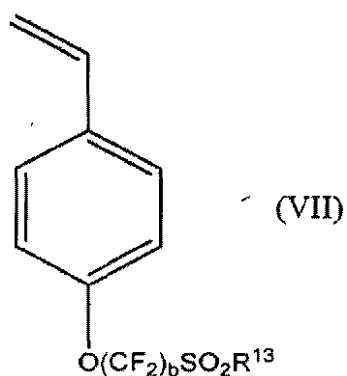
【0040】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは式V I I：

【0041】

50

## 【化 1】



10

## 【 0 0 4 2 】

(式中、

bは1～5の整数であり、

 $\text{R}^{13}$ はOHまたは $\text{NHR}^{14}$ であり、そして $\text{R}^{14}$ はアルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオロアルキルである)

で表されるモノマーのホモポリマーまたはコポリマーである。

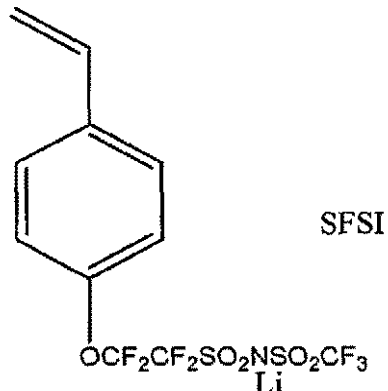
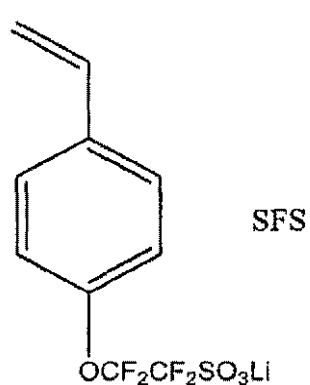
20

## 【 0 0 4 3 】

一実施形態では、モノマーは下に示される「SFS」または「SFSI」である。

## 【 0 0 4 4 】

## 【化 2】



30

## 【 0 0 4 5 】

重合後に、ポリマーは酸形に変換することができる。

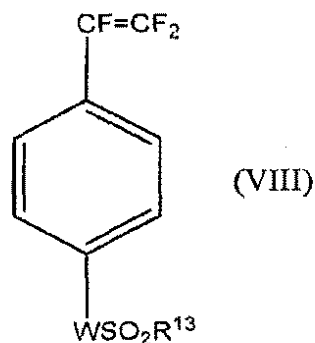
## 【 0 0 4 6 】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは、酸性基を有するトリフルオロスチレンのホモポリマーまたはコポリマーである。一実施形態では、トリフルオロスチレンモノマーは式VII I:

40

## 【 0 0 4 7 】

## 【化 3】



10

## 【0048】

(式中、

Wは $(CF_2)_b$ 、 $O(CF_2)_b$ 、 $S(CF_2)_b$ 、 $(CF_2)_bO(CF_2)_b$ から選択され、

bは独立して1～5の整数であり、

$R^{13}$ はOHまたは $NHR^{14}$ であり、そして

$R^{14}$ はアルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオロアルキルである)

20

で表される。

## 【0049】

一実施形態では、 $S(CF_2)_q$ に等しいWを含有するモノマーが重合され、次に酸化されて $SO_2(CF_2)_q$ に等しいWを含有するポリマーを与える。一実施形態では、Fに等しい $R^{13}$ を含有するポリマーは、 $R^{13}$ がOHまたは $NHR^{14}$ に等しいその酸形に変換される。

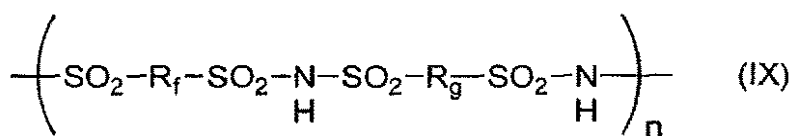
## 【0050】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは式IX：

## 【0051】

## 【化 4】

30



## 【0052】

(式中、

$R_f$ はフッ素化アルキレン、フッ素化ヘテロアルキレン、フッ素化アリーレン、またはフッ素化ヘテロアリーレンから選択され、

40

$R_g$ はフッ素化アルキレン、フッ素化ヘテロアルキレン、フッ素化アリーレン、フッ素化ヘテロアリーレン、アリーレン、またはヘテロアリーレンから選択され、そして

nは少なくとも4である)

で表されるスルホンイミドポリマーである。

## 【0053】

式IXの一実施形態では、 $R_f$ および $R_g$ はパーフルオロアルキレン基である。一実施形態では、 $R_f$ および $R_g$ はパーフルオロブチレン基である。一実施形態では、 $R_f$ および $R_g$ はエーテル酸素を含有する。一実施形態では、nは20より大きい。

## 【0054】

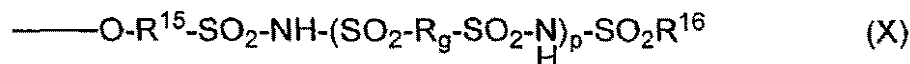
一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは、フッ素化ポリマー主鎖と式X：

50



【 0 0 5 5 】

【 化 5 】



【 0 0 5 6 】

( 式中、

R<sup>15</sup> はフッ素化アルキレン基またはフッ素化ヘテロアルキレン基であり、R<sup>16</sup> はフッ素化アルキルまたはフッ素化アリール基であり、R<sub>g</sub> はフッ素化アルキレン、フッ素化ヘテロアルキレン、フッ素化アリーレン、フッ素化ヘテロアリーレン、アリーレン、またはヘテロアリーレンから選択され、そして

a は 0 または 1 ~ 4 の整数である )

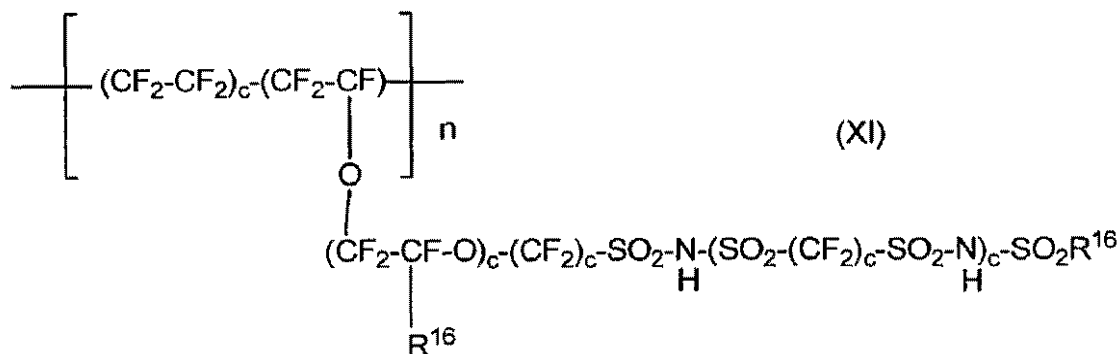
で表される側鎖とを含む。

【 0 0 5 7 】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは式 X I :

【 0 0 5 8 】

【 化 6 】



【 0 0 5 9 】

( 式中、

R<sup>16</sup> はフッ素化アルキルまたはフッ素化アリール基であり、

c は各出現で同じかまたは異なるものであり、独立して 0 または 1 ~ 4 の整数であり、そして

n は少なくとも 4 である )

で表される。

【 0 0 6 0 】

フッ素化酸ポリマーの合成は、例えば、( 非特許文献 1 )、( 非特許文献 2 )、( 非特許文献 3 )、( 非特許文献 4 )、およびデスマルチュウの米国特許公報 ( 特許文献 1 ) に記載されてきた。

【 0 0 6 1 】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは、構造 ( X I I ) :

【 0 0 6 2 】

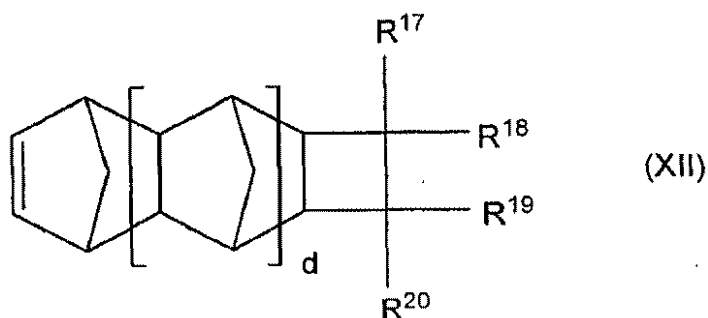
10

20

30

40

## 【化 7】



10

## 【0063】

(式中、 $d$  は 0、1、または 2 であり、  
 $R^{17} \sim R^{20}$  は独立して、H、ハロゲン、1 ~ 10 個の炭素原子のアルキルまたはアルコキシ、Y、 $C(R_f')(R_f')OR^{21}$ 、 $R^4Y$  または  $OR^4Y$  であり、  
Y は  $COE^2$ 、 $SO_2E^2$ 、またはスルホンイミドであり、  
 $R^{21}$  は水素または酸に不安定な保護基であり、  
 $R_f'$  は各出現で同じかまたは異なるものであり、1 ~ 10 個の炭素原子のフルオロアルキル基であるか、または一緒になって  $e$  が 2 ~ 10 である  $(CF_2)_e$  であり、  
 $R^4$  はアルキレン基であり、  
 $E^2$  は OH、ハロゲン、または  $OR^7$  であり、そして  
 $R^5$  はアルキル基であり、  
ただし、 $R^{17} \sim R^{20}$  の少なくとも 1 つは Y、 $R^4Y$  または  $OR^4Y$  であり、 $R^4$ 、 $R^5$ 、および  $R^{17} \sim R^{20}$  は任意選択的にハロゲンまたはエーテル酸素で置換されていてもよい)  
で表されるエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも 1 つの繰り返し単位を含む。

20

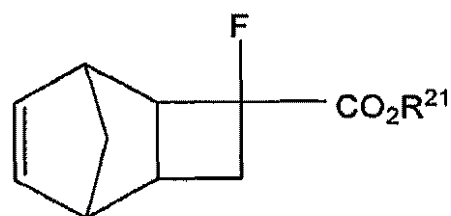
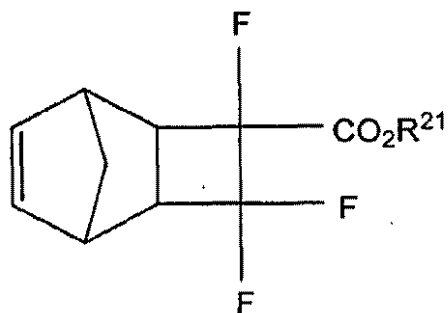
## 【0064】

構造 (XII) のそして本発明の範囲内の代表的なモノマーの幾つかの例示的な、しかし非限定的な例が下に提示される：

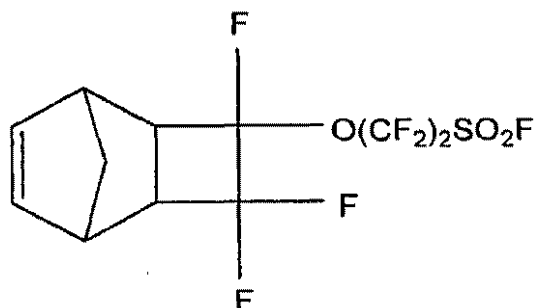
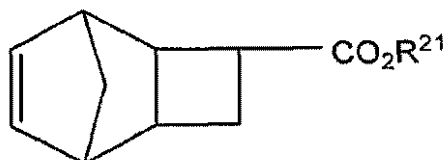
30

## 【0065】

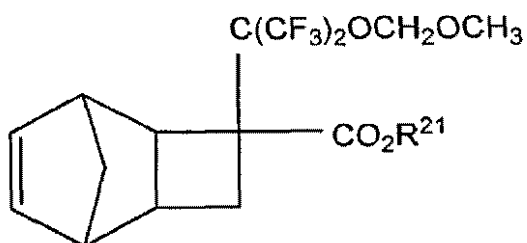
## 【化 8】



10



20



## 【 0 0 6 6 】

式中、 $\text{R}^{21}$  は、第三級カチオンを形成するかまたはそれに転位することができる基、より典型的には 1 ~ 20 個の炭素原子のアルキル基、最も典型的には *t*-ブチルである。

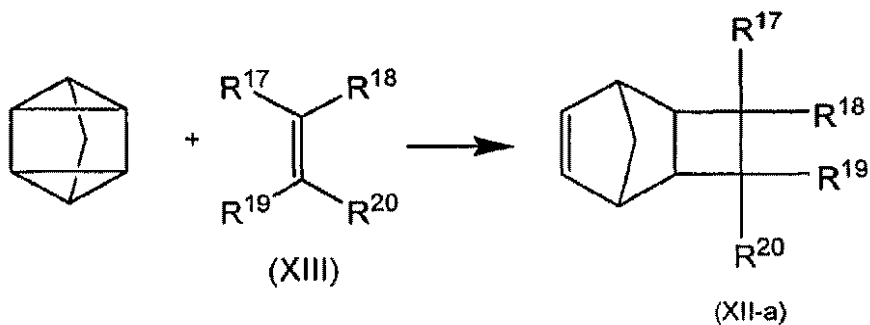
30

## 【 0 0 6 7 】

式中、 $d = 0$  である構造 (XII)、構造 (XII-a) の化合物は、下の方程式に示されるように構造 (XIII) の不飽和化合物とクワドリシクラン (テトラシクロ [2.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>] ヘプタン) とのシクロ付加反応によって製造されてもよい。

## 【 0 0 6 8 】

## 【化 9】



40

## 【 0 0 6 9 】

反応は、ジエチルエーテルなどの不活性溶媒の不存在または存在下に約 0 ~ 約 200、より典型的には約 30 ~ 約 150 の範囲の温度で行われてもよい。試薬または溶

50

媒の1つまたは複数の沸点でまたはそれより高い温度で行われる反応については、密閉反応器が揮発性成分の損失を避けるために典型的には用いられる。dのより高い値(すなわち、d = 1または2)の構造(X I I)の化合物は、当該技術分野で公知であるように、d = 0の構造(X I I)の化合物とシクロペンタジエンとの反応によって製造されてもよい。

#### 【0070】

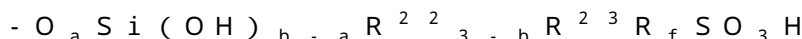
一実施形態では、フッ素化酸ポリマーはまた、エチレン性不飽和炭素に結合した少なくとも1つのフッ素原子を含有する少なくとも1つのエチレン性不飽和化合物から誘導される繰り返し単位を含む。フルオロオレフィン<sup>10</sup>は2 ~ 20個の炭素原子を含む。代表的なフルオロオレフィンには、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、パーフルオロ-(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)、パーフルオロ-(2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキソラン)、 $CF_2 = CFO(CF_2)_t CF = CF_2$ (式中、tは1または2である)、および $R_f - OCF = CF_2$ (式中、 $R_f$ は1 ~ 約10個の炭素原子の飽和フルオロアルキル基である)が含まれるが、それらに限定されない。一実施形態では、モノマーはテトラフルオロエチレンである。

#### 【0071】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーはコロイド形成ポリマー酸である。本明細書で用いるところでは、用語「コロイド形成」は、水に不溶性であり、そして水性媒体へ分散されたときにコロイドを形成する材料に関する。コロイド形成ポリマー酸は典型的には約10,000 ~ 約4,000,000の範囲の分子量を有する。一実施形態では、ポリマー酸は約100,000 ~ 約2,000,000の分子量を有する。コロイド粒度は典型的には2ナノメートル(nm) ~ 約140 nmの範囲である。一実施形態では、コロイドは、2 nm ~ 約30 nmの粒度を有する。酸性プロトン<sup>20</sup>を有するいかなるコロイド形成ポリマー材料も使用することができる。一実施形態では、コロイド形成フッ素化ポリマー酸は、カルボン酸基、スルホン酸基、およびスルホンイミド基から選択された酸性基を有する。一実施形態では、コロイド形成フッ素化ポリマー酸はポリマースルホン酸である。一実施形態では、コロイド形成ポリマースルホン酸はパーフッ素化されている、一実施形態では、コロイド形成ポリマースルホン酸はパーフルオロアルキレンスルホン酸である。

#### 【0072】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは、シロキサンスルホン酸を含むペンダント基を有するポリマー主鎖を含む。一実施形態では、シロキサン・ペンダント基は下の式：



(式中、

aは1 ~ bであり、

bは1 ~ 3であり、

$R^{22}$ は、アルキル、アリアル、およびアリアルアルキルからなる群から独立して選択された非加水分解性基であり、

$R^{23}$ は、1つまたは複数のエーテル酸素原子で置換されていてもよい、二座アルキレン基であり、ただし、 $R^{23}$ はSiと $R_f$ との間に線状に配置された少なくとも2個の炭素原子を有し、そして

$R_f$ は、1つまたは複数のエーテル酸素原子で置換されていてもよい、パーフルオロアルキレン基である)

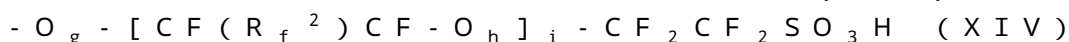
で表される。

#### 【0073】

一実施形態では、ペンダント・シロキサン基を有するフッ素化酸ポリマーはフッ素化主鎖を有する。一実施形態では、主鎖はパーフッ素化されている。

#### 【0074】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは、フッ素化主鎖と式(X I V)



10

20

30

40

50

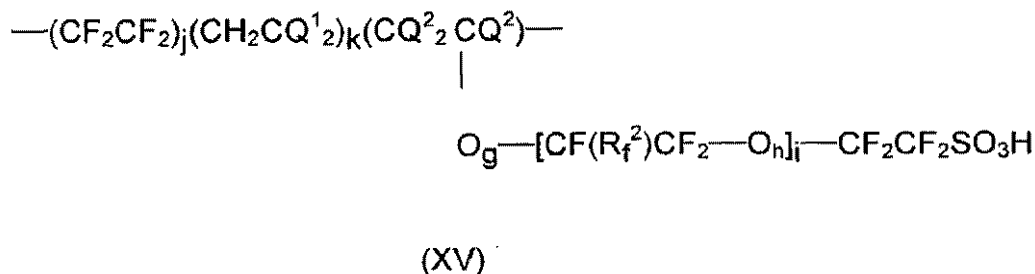
(式中、 $R_f^2$  は F、または非置換か 1 つまたは複数のエーテル酸素原子で置換されたかのいずれかの 1 ~ 10 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 $h = 0$  または 1、 $i = 0 \sim 3$ 、 $g = 0$  または 1 である)  
で表されるペンダント基とを有する。

【0075】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは式 (XV)

【0076】

【化10】



10

【0077】

(式中、 $j = 0$ 、 $k = 0$  および 4 (  $j + k = 1 \sim 9$  ) であり、 $Q^1$  および  $Q^2$  は F または H であり、 $R_f^2$  は F、または非置換か 1 つまたは複数のエーテル酸素原子で置換されたかのいずれかの 1 ~ 10 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 $h = 0$  または 1、 $i = 0 \sim 3$ 、 $g = 0$  または 1 であり、そして  $E^4$  は H またはアルカリ金属である)

20

で表される。一実施形態では、 $R_f^2$  は  $-\text{CF}_3$  であり、 $g = 1$ 、 $h = 1$ 、 $i = 1$  である。一実施形態では、ペンダント基は 3 ~ 10 モル% の濃度で存在する。

【0078】

一実施形態では、 $Q^1$  は H であり、 $k = 0$ 、 $Q^2$  は F であり、それは、コノリー (Connolly) らの米国特許公報 (特許文献 2) の教示に従って合成されてもよい。別の好ましい実施形態では、 $Q^1$  は H であり、 $Q^2$  は H であり、 $g = 0$ 、 $R_f^2$  は F であり、 $h = 1$ 、 $i = 1$  であり、それは米国特許公報 (特許文献 3) の教示に従って合成されてもよい。さらに他の実施形態は、ドライスデール (Drysdale) らの (特許文献 4)、およびチョイ (Choi) らの同時係属中の米国特許公報 (特許文献 5)、および (特許文献 6) での様々な教示に従って合成されてもよい。

30

【0079】

一実施形態では、コロイド形成ポリマー酸は、高度にフッ素化されたスルホン酸ポリマー (「FSA ポリマー」) である。「高度にフッ素化された」は、ポリマー中のハロゲンおよび水素原子の総数の少なくとも約 50%、一実施形態では少なくとも約 75%、そして別の実施形態では少なくとも約 90% がフッ素原子であることを意味する。一実施形態では、ポリマーはパーフッ素化されている。用語「スルホネート官能基」は、スルホン酸基かスルホン酸基の塩、一実施形態ではアルカリ金属またはアンモニウム塩かのいずれかを意味する。官能基は式  $-\text{SO}_3\text{E}^5$  (式中、 $E^5$  はカチオンであり、「対イオン」としても知られる) で表される。 $E^5$  は H、Li、Na、K または  $\text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)$  であり、そして  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、および  $\text{R}_4$  は同じかまたは異なるものであり、一実施形態では H、 $\text{CH}_3$  または  $\text{C}_2\text{H}_5$  である。別の実施形態では、 $E^5$  は H であり、その場合にはポリマーは「酸形」にあると言われる。 $E^5$  はまた、 $\text{Ca}^{++}$ 、および  $\text{Al}^{+++}$  のようなイオンで表されるような多価であってもよい。一般に  $\text{M}^{x+}$  として表される多価対イオンの場合には、対イオン当たりのスルホネート官能基の数は、原子価「x」に等しいであろうことは当業者には明らかである。

40

【0080】

一実施形態では、FSA ポリマーは、主鎖に結合した繰り返し側鎖付きのポリマー主鎖

50

、カチオン交換基を持つ側鎖を含む。ポリマーには、ホモポリマーまたは2つ以上のモノマーのコポリマーが含まれる。コポリマーは典型的には、一官能性モノマーとカチオン交換基またはその前駆体、例えば、スルホネート官能基にその後加水分解することができるスルホニルフルオリド基( $-SO_2F$ )を持つ第2モノマーとから形成される。例えば、スルホニルフルオリド基( $-SO_2F$ )を有する第2フッ素化ビニルモノマーと一緒に第1フッ素化ビニルモノマーのコポリマーを使用することができる。可能な第1モノマーには、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、およびそれらの組み合わせが含まれる。TFEが好ましい第1モノマーである。

10

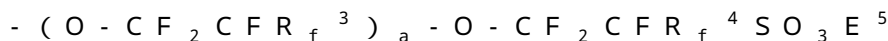
#### 【0081】

他の実施形態では、可能な第2モノマーには、ポリマー中に所望の側鎖を提供することができるスルホネート官能基または前駆体基を持ったフッ素化ビニルエーテルが含まれる。エチレン、プロピレン、および $R-CH=CH_2$ (式中、Rは1~10個の炭素原子のパーフッ素化アルキル基である)をはじめとする追加のモノマーを、必要に応じてこれらのポリマーに組み込むことができる。本ポリマーは、ポリマー鎖に沿ったモノマー単位の分布がそれらの相対的な濃度および相対的な反応性に従うように、コモノマーの相対的な濃度ができる限り一定に保たれる重合によって製造されるコポリマーである、ランダムコポリマーと本明細書で言われるタイプのものであってもよい。重合の過程でモノマーの相対的な濃度を変えることによって製造された、それほどランダムではないコポリマーがまた使用されてもよい。(特許文献7)に開示されているものなどの、ブロックコポリマーと呼ばれるタイプのポリマーがまた使用されてもよい。

20

#### 【0082】

一実施形態では、本発明で使用するためのFSAポリマーは、高度にフッ素化された、一実施形態ではパーフッ素化された炭素主鎖と式



(式中、 $R_f^3$ および $R_f^4$ は独立して、F、Clまたは1~10個の炭素原子を有するパーフッ素化アルキル基から選択され、 $a=0, 1$ または2、 $E^5$ はH、Li、Na、KまたはN( $R_1$ )( $R_2$ )( $R_3$ )( $R_4$ )であり、そして $R_1, R_2, R_3$ 、および $R_4$ は同じかまたは異なるものであり、一実施形態ではH、 $CH_3$ または $C_2H_5$ である)

30

で表される側鎖とを含む。別の実施形態では $E^5$ はHである。上記のように、 $E^5$ は多価であってもよい。

#### 【0083】

一実施形態では、FSAポリマーには、例えば、米国特許公報(特許文献2)にならびに米国特許公報(特許文献8)および米国特許公報(特許文献9)に開示されているポリマーが含まれる。好ましいFSAポリマーの例は、パーフルオロカーボン主鎖と式



(式中、 $E^5$ は上に定義された通りである)

で表される側鎖とを含む。このタイプのFSAポリマーは米国特許公報(特許文献2)に開示されており、テトラフルオロエチレン(TFE)とパーフッ素化ビニルエーテル $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ 、パーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオリド)(PDMOF)との共重合、引き続くスルホニルフルオリド基の加水分解によるスルホネート基への変換によって製造し、そしてそれらを所望のイオン形に変換するために必要に応じてイオン交換することができる。米国特許公報(特許文献8)および米国特許公報(特許文献9)に開示されているタイプのポリマーの例は、 $E^5$ が上に定義されたようなものである側鎖 $-O-CF_2CF_2SO_3E^5$ を有する。このポリマーは、テトラフルオロエチレン(TFE)とパーフッ素化ビニルエーテル $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ 、パーフルオロ(3-オキサ-4-ペンテンスルホニルフルオリド)(POPF)との共重合、引き続く加

40

50

水分分解および必要に応じてさらなるイオン交換によって製造することができる。

【 0 0 8 4 】

一実施形態では、本発明で使用するための F S A ポリマーは典型的には、約 3 3 未満のイオン交換比を有する。本出願では、「イオン交換比」または「I X R」は、カチオン交換基との関連でのポリマー主鎖中の炭素原子の数と定義される。約 3 3 未満の範囲内で、I X R は特定の用途向けに望ましいように変えることができる。一実施形態では、I X R は約 3 ~ 約 3 3、別の実施形態では約 8 ~ 約 2 3 である。

【 0 0 8 5 】

ポリマーのカチオン交換容量はしばしば当量 ( E W ) の観点から表される。本出願の目的のためには、当量 ( E W ) は、1 当量の水酸化ナトリウムを中和するために必要とされる酸形のポリマーの重量であると定義される。ポリマーがパーフルオロカーボン主鎖を有し、そして側鎖が  $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$  (またはその塩) であるスルホネートポリマーの場合には、約 8 ~ 約 2 3 の I X R に相当する当量範囲は約 7 5 0 E W ~ 約 1 5 0 0 E W である。本ポリマーについての I X R は、式： $50 I X R + 344 = E W$  を用いて当量と関係づけることができる。同じ I X R 範囲が米国特許公報 ( 特許文献 8 ) および米国特許公報 ( 特許文献 9 ) に開示されているスルホネートポリマー、例えば、側鎖  $-O-CF_2CF_2SO_3H$  (またはその塩) を有するポリマーについて用いられるが、当量は、カチオン交換基を含有するモノマー単位のより低い分子量のために幾分より低い。約 8 ~ 約 2 3 の好ましい I X R 範囲については、相当する当量範囲は約 5 7 5 E W ~ 約 1 3 2 5 E W である。本ポリマーについての I X R は、式： $50 I X R + 178 = E W$  を用いて当量と関係づけることができる。

【 0 0 8 6 】

F S A ポリマーは、コロイド状の水性分散系として製造することができる。それらはまた、その例には、アルコール、テトラヒドロフランなどの水溶性エーテル、水溶性エーテルの混合物、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない、他の媒体中の分散系の形態にあってもよい。本分散系を製造する際に、ポリマーは酸形で使用することができる。米国特許公報 ( 特許文献 1 0 )、米国特許公報 ( 特許文献 1 1 ) および ( 特許文献 1 2 ) は、水性アルコール性分散系の製造方法を開示している。分散系が製造された後に、濃度および分散液体組成を当該技術分野で公知の方法によって調整することができる。

【 0 0 8 7 】

F S A ポリマーをはじめとする、コロイド形成ポリマー酸の水性分散系は、安定なコロイドが形成される限り、できる限り小さい粒度およびできる限り小さい E W を典型的には有する。

【 0 0 8 8 】

F S A ポリマーの水性分散系は、本願特許出願人から、ナフィオン ( N a f i o n ) ( 登録商標 ) 分散系として商業的に入手可能である。

【 0 0 8 9 】

( 4 . 複合導体の製造方法 )

複合導体の第 1 および第 2 層は、層を形成するための任意の技法を用いて製造することができる。一実施形態では、第 1 層が先ず形成され、第 2 層が第 1 層の少なくとも一部上に直接形成される。一実施形態では、第 2 層は全体第 1 層上におよびそれをカバーして直接形成される。一実施形態では、第 2 層が先ず形成され、第 1 層が第 2 層の少なくとも一部上に直接形成される。

【 0 0 9 0 】

一実施形態では、第 1 層は基材上への蒸着によって形成される。スパッタリング、熱蒸発、化学蒸着などをはじめとする、任意の蒸着技法を用いることができる。化学蒸着は、プラズマ強化化学蒸着 ( 「 P E C V D 」 ) または金属有機化学蒸着 ( 「 M O C V D 」 ) として行われてもよい。物理蒸着は、e - ビーム蒸発および抵抗蒸発だけでなく、イオンビームスパッタリングをはじめとする、スパッタリングの全ての形態を含むことができる。

物理蒸着の具体的な形態には、rfマグネトロンスパッタリングおよび誘導結合プラズマ物理蒸着（「IMP-PVD」）が含まれる。これらの蒸着技法は、半導体製造技術内でよく知られている。一実施形態では、第1層は導電性の金属、金属酸化物、または混合酸化物を含み、蒸着によって形成される。

【0091】

一実施形態では、第1層は導電性ポリマーを含み、液体組成物からの液相成長によって基材上に形成される。用語「液体組成物」は、その中に材料が溶解されて溶液を形成する液体媒体、その中に材料が分散されて分散系を形成する液体媒体、またはその中に材料が懸濁されて懸濁液またはエマルジョンを形成する液体媒体を意味することを意図される。用語「液体媒体」は、純液体、液体の組み合わせ、溶液、分散系、懸濁液、およびエマルジョンをはじめとする、液体材料を意味することを意図される。液体媒体は、1つまたは複数の溶媒が存在するかどうかにかかわらず使用される。一実施形態では、液体媒体は、ある溶媒または2つ以上の溶媒の組み合わせである。導電性ポリマーの層を形成することができる限り、任意の溶媒または溶媒の組み合わせを使用することができる。液体媒体は、コーティング助剤などの他の材料を含んでもよい。

10

【0092】

連続液相成長技法には、スピンコーティング法、グラビアコーティング法、カーテンコーティング法、浸漬コーティング法、スロット-ダイコーティング法、吹き付けコーティング法、および連続ノズルコーティング法が含まれるが、それらに限定されない。不連続液相成長技法には、インクジェット印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法およびスクリーン印刷法が含まれるが、それらに限定されない。

20

【0093】

一実施形態では、第1層はカーボンナノチューブを含み、液体組成物からの液相成長によって形成される。

【0094】

用語「基材」は、堅いか柔軟かのいずれかであることができるベース材料を意味することを意図され、1つまたは複数の材料の1つまたは複数の層を含んでもよい。基材材料には、ガラス、ポリマー、金属またはセラミック材料またはそれらの組み合わせが含まれるが、それらに限定されない。基材は、電子部品、回路、導電性部材、または他の材料の層を含んでも、含まなくてもよい。

30

【0095】

一実施形態では、第2層は、液体組成物からの液相成長によって第1層の少なくとも一部上に直接形成される。一実施形態では、液体組成物は、水溶性フッ素化酸ポリマーの溶液である。

【0096】

第1層の厚さは、意図される用途にとっての必要に応じて大きいものであることができる。一実施形態では、第1層は自立層であり、基材上にない。一実施形態では、第1層は100nm~200ミクロンの範囲の厚さを有する。一実施形態では、第1層は50~500nmの範囲の厚さを有する。一実施形態では、第1層は、第2層の厚さより大きい厚さを有する。

40

【0097】

第2層の厚さは、単一単層のように小さいものであることができる。一実施形態では、厚さは100nm未満である。一実施形態では、厚さは10nm未満である。一実施形態では、厚さは1nm未満である。

【0098】

一実施形態では、フッ素化酸ポリマーは、pHを上げるために、第1層上に沈積させる前に部分中和される。第1層中の材料が酸によって容易に腐食される場合、より高いpHを有する材料が望ましい可能性がある。

【0099】

（5．電子デバイス）

50



本発明の別の実施形態は、本複合導体を含む電子デバイスが提供される。一実施形態では、複合導体は電極である。

【0100】

一実施形態では、本電子デバイスは、電気接触層の1つが本新規複合導体である、2つの電気接触層間に配置された少なくとも1つの電気活性層を含む。一実施形態では、本新規複合導体は陽極である。用語「電気活性」は、層または材料について言及されるときは、電子または電気放射性を示す層または材料を意味することを意図される。電気活性層材料は、放射線を発しても、または放射線を受け取る時は電子 - 正孔対の濃度の変化を示してもよい。一実施形態では、電子デバイスは、活性層が有機である、有機電子デバイスである。

10

【0101】

有機電子デバイスの一例は図2に示される。デバイス100は、陽極層110、緩衝層120、電気活性層130、および陰極層150を有する。任意の電子注入/輸送層140が陰極層150に隣接している。

【0102】

デバイスは、陽極層110または陰極層150に隣接することができる支持材または基材（示されていない）を含んでもよい。最も頻繁には、支持材は陽極層110に隣接している。支持材は柔軟なまたは堅い、有機または無機であることができる。支持材料の例には、ガラス、セラミック、金属、およびプラスチックフィルムが挙げられるが、それらに限定されない。

20

【0103】

陽極層110は、陰極層150と比較して注入正孔にとってより効率的である電極である。陽極110は、5.0 eV未満の仕事関数を有する透明な導電性材料を含む第1層111と、フッ素化酸ポリマーを含む第2層112とを有する、本明細書に記載される新規透明複合導体であることができる。

【0104】

複合導体110は、本明細書に記載されるように形成されてもよい。一実施形態では、第1層は蒸着法によって形成され、第2層は液相成長法によって形成される。

【0105】

一実施形態では、陽極110はリソグラフィー操作中にパターン化される。パターンは必要に応じて変わってもよい。層は、例えば、第1電気接触層材料を塗布する前にパターン化マスクまたはレジストを第1の柔軟な複合バリア構造物上に置くことによってパターンで形成することができる。あるいはまた、層は、全体層（ブランケットデポジットとも呼ばれる）として塗布し、そしてその後、例えば、パターン化レジスト層および湿式化学またはドライエッチング技法を用いてパターン化することができる。当該技術分野でよく知られている他のパターン化方法もまた用いることができる。陽極は、第1層111を形成し、この層をパターン化し、次に第1層にわたって第2層112を付けることによってパターン化されてもよい。第2層112は、第1層111および下にある基材（示されていない）の両方をカバーして、全体に付けられてもよい。またはそれは、ちょうど第1層111にわたってパターン様に付けられてもよい。一実施形態では、第1層111は、インジウム - スズ酸化物（「ITO」）、インジウム - 亜鉛酸化物、アルミニウム - スズ酸化物、およびアンチモン - スズ酸化物からなる群から選択された材料である。一実施形態では、第1層は50 ~ 500 nmの範囲の厚さを有する。一実施形態では、第2層112は有機溶媒湿潤性である。一実施形態では、第2層は水溶性である。一実施形態では、第2層は1 ~ 100 nmの範囲の厚さを有する。

30

40

【0106】

用語「緩衝層」または「緩衝材」は、導電性材料または半導体材料を意味することを意図され、下にある層の平坦化、電荷輸送および/または電荷注入性、酸素または金属イオンなどの不純物の捕捉、ならびに有機電子デバイスの性能を促進するためのまたは向上させるための他の態様を含むがそれらに限定されない、1つまたは複数の機能を有機電子デ

50

バイスで有し得る。緩衝材は、ポリマー、オリゴマー、または小分子であってもよく、溶液、分散系、懸濁液、エマルジョン、コロイド混合物、または他の組成物の形態にあってもよい。緩衝層 120 は通常、当業者に周知の様々な技法を用いて基材上に沈積される。典型的な沈積技法には、上記のように、蒸着、液相成長（連続および不連続技法）、ならびに熱転写が含まれる。

#### 【0107】

一実施形態では、緩衝層は正孔輸送材料を含む。

#### 【0108】

示されていない任意層が、緩衝層 120 と電気活性層 130 との間に存在してもよい。この層は正孔輸送材料を含んでもよい。緩衝層および/または層 120 用の正孔輸送材料の例は、例えば、（非特許文献 5）にまとめられてきた。正孔輸送分子およびポリマーの両方を使用することができる。一般に使用される正孔輸送分子には、4, 4', 4'' - トリス（N, N - ジフェニル - アミノ） - トリフェニルアミン（TDATA）、4, 4', 4'' - トリス（N - 3 - メチルフェニル - N - フェニル - アミノ） - トリフェニルアミン（MTDATA）、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス（3 - メチルフェニル） - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン（TPD）、1, 1 - ビス[（ジ - 4 - トリルアミノ）フェニル]シクロヘキサン（TAPC）、N, N' - ビス（4 - メチルフェニル） - N, N' - ビス（4 - エチルフェニル） - [1, 1' - （3, 3' - ジメチル）ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン（ETPD）、テトラキス（3 - メチルフェニル） - N, N, N', N' - 2, 5 - フェニレンジアミン（PDA）、フェニル - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチレン（TPS）、p - （ジエチルアミノ） - ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン（DEH）、トリフェニルアミン（TPA）、ビス[4 - （N, N - ジエチルアミノ） - 2 - メチルフェニル]（4 - メチルフェニル）メタン（MPMP）、1 - フェニル - 3 - [p - （ジエチルアミノ）スチリル] - 5 - [p - （ジエチルアミノ）フェニル]ピラゾリン（PPRまたはDEASP）、1, 2 - トランス - ビス（9H - カルバゾール - 9 - イル）シクロブタン（DCZB）、N, N, N', N' - テトラキス（4 - メチルフェニル） - （1, 1' - ビフェニル） - 4, 4' - ジアミン（TTB）、N, N' - ビス（ナフタレン - 1 - イル） - N, N' - ビス - （フェニル）ベンジジン（ - NPB）、および銅フタロシアニンなどのボルフィリン化合物が含まれるが、それらに限定されない。一般に使用される正孔輸送ポリマーには、ポリ（9, 9 - ジオクチル - フルオレン - コ - N - （4 - ブチルフェニル）ジフェニルアミン）など、ポリビニルカルバゾール、（フェニルメチル）ポリシラン、ポリ（ジオキシチオフェン）、ポリアニリン、およびポリピロールが含まれるが、それらに限定されない。上述のものなどの正孔輸送分子をポリスチレンおよびポリカーボネートなどのポリマー中へドープすることによって正孔輸送ポリマーを得ることもまた可能である。

#### 【0109】

一実施形態では、緩衝層は、プロトン酸でしばしばドープされる、ポリアニリン（PANI）またはポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）などの、ポリマー材料で形成される。プロトン酸は、例えば、ポリ（スチレンスルホン酸）、ポリ（2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸）などであることができる。緩衝層 120 は、銅フタロシアニンおよびテトラチアフルバレン - テトラシアノキノジメタン・システム（TTF - TCNQ）などの、電荷移動化合物などを含むことができる。一実施形態では、緩衝層 120 は、導電性ポリマーおよびコロイド形成ポリマー酸の分散系から製造される。かかる材料は、例えば、米国特許公報（特許文献 13）および米国特許公報（特許文献 14）に記載されてきた。

#### 【0110】

デバイスの用途に依存して、電気活性層 130 は、印可電圧によって活性化される発光層（発光ダイオードまたは発光電気化学セルにおいてなど）、放射エネルギーに反応し、そして印可バイアス電圧を用いてまたは用いずに信号を生成する材料の層（光検出器におけるなど）であることができる。一実施形態では、電気活性材料は、有機エレクトロルミ

10

20

30

40

50

ネセンス(「EL」)材料である。小分子有機蛍光性化合物、蛍光性およびリン光性金属錯体、共役ポリマー、ならびにそれらの混合物を含むが、それらに限定されない任意のEL材料をデバイスに使用することができる。蛍光性化合物の例には、ピレン、ペリレン、ルブレン、クマリン、それらの誘導体、およびそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。金属錯体の例には、トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム( $Alq_3$ )などの金属キレートオキシノイド化合物; テトラ(8-ヒドロキシキノラト)ジルコニウム( $ZrQ$ )、ペトロフ(Petrov)らの米国特許公報(特許文献15)ならびに(特許文献16)および(特許文献17)に開示されているようなフェニルピリジン、フェニルキノリン、またはフェニルピリミジン配位子とのイリジウムの錯体などのシクロ金属化イリジウムおよび白金エレクトロルミネセンス化合物、および、例えば、(特許文献18)、(特許文献19)、および(特許文献20)に記載されている有機金属錯体、ならびにそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。電荷運搬ホスト材料および金属錯体を含むエレクトロルミネセンス放出層は、米国特許公報(特許文献21)にトンプソン(Thompson)らによって、(特許文献22)および(特許文献23)にバローズ(Burrows)およびトンプソンによって記載されてきた。共役ポリマーの例には、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリフルオレン、ポリ(スピロビフルオレン)、ポリチオフェン、ポリ(p-フェニレン)、それらのコポリマー、およびそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。

#### 【0111】

任意層140は、電子注入/輸送を促進するために両方に機能することができ、そしてまた層境界面での消光反応を防ぐための制限層としても役立つこともできる。より具体的には、層140は、層130および150が別の方法で直接接触する場合に、電子移動度を促進し、そして消光反応の可能性を下げるかもしれない。任意の層140用の材料の例には、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニル-フェノラート)アルミニウム(III)( $BAlQ$ )、テトラ(8-ヒドロキシキノラト)ジルコニウム( $ZrQ$ )、およびトリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム( $Alq_3$ )などの金属キレートオキシノイド化合物; 2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール(TAZ)、および1,3,5-トリ(フェニル-2-ベンゾイミダゾール)ベンゼン(TPBI)などのアゾール化合物; 2,3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリンなどのキノキサリン誘導体; 9,10-ジフェニルフェナントロリン(DPA)および2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(DDPA)などのフェナントロリン誘導体; およびそれらの任意の1つまたは複数の組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。あるいはまた、任意層140は無機であってもよく、 $BaO$ 、 $LiF$ 、 $Li_2O$ などを含む。

#### 【0112】

陰極層150は、電子または負電荷キャリアを注入するために特に効率的である電極である。陰極層150は、第1電気接触層(この場合には、陽極110)より低い仕事関数を有する任意の金属または非金属であることができる。本明細書で用いるところでは、用語「より低い仕事関数」は、約4.4 eV以下の仕事関数を有する材料を意味することを意図される。

#### 【0113】

陰極層用の材料は、第1族のアルカリ金属(例えば、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、 $Cs$ )、第2族金属(例えば、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Ba$ など)、第12族金属、ランタニド(例えば、 $Ce$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ など)、およびアクチニド(例えば、 $Th$ 、 $U$ など)から選択することができる。アルミニウム、インジウム、イットリウム、およびそれらの組み合わせなどの材料もまた使用されてもよい。陰極層150用の材料の具体的な非限定的な例には、バリウム、リチウム、セリウム、セシウム、ユーロピウム、ルビジウム、イットリウム、マグネシウム、サマリウム、ならびにそれらの合金および組み合わせが挙げられるが、それらに

10

20

30

40

50

限定されない。

【0114】

陰極層150は通常、化学または物理蒸着法によって形成される。幾つかの実施形態では、陰極層は、陽極層110に関して上述したように、パターン化される。

【0115】

デバイス中の他の層は、かかる層によって供給されるべき機能を考慮した際にかかる層で有用であることが知られている任意の材料で製造することができる。

【0116】

幾つかの実施形態では、カプセル化層（示されていない）は、水および酸素などの望ましくない構成要素のデバイス100中への入場を防ぐために接触層150にわたって沈積される。かかる構成要素は、有機層130に悪影響を及ぼすことができる。一実施形態では、カプセル化層はバリア層またはフィルムである。一実施形態では、カプセル化層はガラス蓋である。

【0117】

描写されていないが、デバイス100が追加層を含んでもよいことは理解される。当該技術分野でまたは別の方法で公知である他の層が使用されてもよい。加えて、上記層のいずれかは2つ以上のサブ層を含んでもよく、または層構造を形成してもよい。あるいはまた、陽極層110、緩衝層120、電子輸送層140、陰極層150、および他の層の幾つかまたは全てが、デバイスの電荷キャリア輸送効率または他の物理的特性を高めるために処理、特に表面処理されてよい。構成要素層のそれぞれのための材料の選択は、高いデバイス効率のデバイスを提供するという目標を、デバイス運転寿命考慮事項、製造時間および複雑性因子ならびに当業者により理解される他の考慮事項と釣り合わせることによって好ましくは決定される。最適構成要素、構成要素配置、および組成属性の決定が当業者には日常的であることは理解されるであろう。

【0118】

一実施形態では、異なる層は以下の範囲の厚さを有する：陽極110、500～5000、一実施形態では1000～2000；緩衝層120、50～2000、一実施形態では200～1000；任意の正孔輸送層、50～2000、一実施形態では100～1000；光活性層130、10～2000、一実施形態では100～1000；任意の電子輸送層140、50～2000、一実施形態では100～1000；陰極150、200～10000、一実施形態では300～5000。デバイスにおける電子-正孔再結合ゾーンの位置、従ってデバイスの発光スペクトルは、各層の相対的な厚さによって影響を受け得る。従って、電子輸送層の厚さは、電子-正孔再結合ゾーンが発光層中にあるように選択されるべきである。層厚さの所望の比は、使用される材料の正確な性質に依存するであろう。

【0119】

運転では、適切な電源（描写されていない）からの電圧がデバイス100に印可される。それ故、電流はデバイス100の層を通過する。電子は、有機ポリマー層に入り、光子を放出する。活性マトリックスOLEDディスプレイと呼ばれる、幾つかのOLEDでは、光活性有機フィルムの個々の沈積物は独立して、電流の通過によって励起されることがあり、発光の個々のピクセルにつながる。パッシブ・マトリックスOLEDディスプレイと呼ばれる、幾つかのOLEDでは、光活性有機フィルムの沈積物は電気接触層の行および列によって励起されるかもしれない。

【実施例】

【0120】

本明細書に説明される概念は、特許請求の範囲に記載される本発明の範囲を限定しない、以下の実施例でさらに説明されるであろう。

【0121】

（サンプル調製および仕事関数測定の一般的な手順）

実施例および比較例で使用されるポリマー酸は、表面上にスピンコートした。インジウ

10

20

30

40

50

ム / スズ半導体酸化物 (ITO) の場合には、30 mm × 30 mm ガラス / ITO 基材を使用した。ITO / ガラス基材は、100 ~ 150 nm の ITO 厚さを有する、中心で 15 mm × 20 mm ITO 区域からなる。15 mm × 20 mm ITO 区域の 1 つのコーナーで、ガラス / ITO のエッジまで伸ばされた ITO フィルム表面は、ケルビン (Kelvin) プローブ電極との電気接触として役立つ。実施例および比較例で例示されるようにポリマー溶液または分散系でスピコートする前に、ITO / ガラス基材をきれいにし、そして ITO 側を UV - オゾンでその後 10 分間処理した。ポリマー酸でスピコートしてから、伸ばされた ITO フィルムのコーナー上の沈積ポリマー層を水で湿らせた綿帯先端で除去した。露出 ITO パッドは、ケルビンプローブ電極と接触するためであった。沈積フィルムを次に空気中約 120 ° で 10 分間ベークした。ベークしたサンプルを次に、

10

#### 【0122】

表面の仕事関数測定のために、周囲エージングした金フィルムを先ず、サンプルの測定前に対照として測定した。同じサイズのガラス片上の金フィルムを、正方形スチール容器の底部に切り抜いた空洞に入れた。空洞の側面上に、サンプル片を適所にしっかり保つための 4 つの保持クリップがある。保持クリップの 1 つを、ケルビンプローブと接触するための電線に取り付ける。スチール蓋の中心から突き出たケルビンプローブ先端を金フィルム表面の中心の上方まで下げる間、金フィルムを上向きにした。蓋を次に、4 つのコーナーで正方形スチール容器上にしっかりとネジ留めした。正方形スチール容器上のサイドポートを、窒素にケルビンプローブセルを掃引させるためのチューブと連結したが、窒素出口ポートは、周囲圧力を維持するためにスチール針が挿入されているセプタムでキャップした。プローブ設定を次にプローブ用に最適化し、先端の高さだけを全体測定の間中変えた。ケルビンプローブを、以下のパラメーターを有するマックアリスター KP6500 ケルビンプローブ計 (McAllister KP6500 Kelvin Probe meter) に連結した：1) 周波数：230、2) 振幅：20、3) DC オフセット：サンプル毎に変動した、4) 上位バックング電位：2 ボルト、5) 下位バックング電位：-2 ボルト、6) 走査速度：1、7) トリガー遅れ：0、8) 取得 (A) / データ (D) ポイント：1024、9) A / D 速度：19.0 サイクルで 12405、10) D / A 遅れ：200、11) セットポイント勾配：0.2、12) ステップサイズ：0.001、13) 最大勾配偏差：0.001。追跡勾配が安定化すると直ぐに、金フィルム間のボルト単位での接触電位差 (CPD) を記録した。金の CPD は次に、プローブ先端を (5.7 - CPD) eV と関係づけた。5.7 eV (電子ボルト) は、周囲エージングした金フィルム表面の仕事関数である (非特許文献 6)。サンプルの CPD を測定している間に金の CPD を定期的に測定した。各サンプルを、4 つの保持クリップを使って金フィルムと同じ方法で空洞中へ充填した。サンプルと電気接触する保持クリップに関して、1 つのコーナーで露出 ITO パッドと良好な電気接触が確実に行なわれるように注意した。CPD 測定の間ずっと、少ない流れの窒素を、プローブ先端を乱すことなくセル中に流した。サンプルの CPD を記録してから、サンプル仕事関数を次に、サンプルの CPD を 5.7 eV と金の CPD との差に加算することによって計算した。

20

30

#### 【0123】

40

##### (実施例 1)

本実施例は、ポリ (パーフルオロ - 2 - (2 - フルオロスルホニルエトキシ) プロピルビニルエーテル (PSEPE) の製造およびスルホニルフルオリドのスルホン酸への変換を例示する。透明な導電性複合導体は、第 1 層として ITO を、そして第 2 層として PSEPE を使用して形成される。

#### 【0124】

##### (a) PSEPE スルホニルフルオリドホモポリマーの合成：

磁気攪拌バーおよびサイドアーム付き 1500 mL 丸底フラスコに 200 mL の PSEPE [CF<sub>2</sub> = CFCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F] を充填した。フラスコの最上部に、T フィッティングを保持するテフロン (Teflon) スリーブを取

50

り付けた。窒素を、フラスコ中に窒素の正圧を与えるようにTフィッティングのワンサイドに流し込み、他サイドから鉱物油パプラーへ流した。フラスコのサイドアームにゴムセプタムを取り付けた。長い注射針を、セプタムを貫いてフラスコ中のPSEPV E液体の表面下へ通した。注射針を用いて、窒素を、磁気攪拌しながらPSEPV Eを通して激しく1分間、次にさらにゆっくり3時間バブルさせた。フラスコの最上部のTフィッティングを通る窒素の流れ継続しながら、注射針を通る窒素流れを停止した。パートレル(V e r t r e l) X Fに溶解させた0.037モル濃度のH F P O二量体過酸化物の3 mLを、ゴムセプタムを通して注入した。激しい窒素流れを、長い注射針を通して1分間再開し、その後注射針を引き抜き、ゴムセプタムをアルミ箔で完全にカバーした。別の3 mLのH F P O二量体過酸化物[ C F<sub>3</sub> C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> O C F ( C F<sub>3</sub> ) ( C = O ) O O ( C = O ) C F ( C F<sub>3</sub> ) O C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C F<sub>3</sub> ]溶液を2、4、7、9、11、および13日目に注入した。16、18、20、23、25、27、および30日目に、パートレルX F [本願特許出願人によって製造されるC F<sub>3</sub> C F H C F H C F<sub>2</sub> C F<sub>3</sub>]中の0.167モル濃度H F P O二量体過酸化物溶液の追加の3ミリリットル部分を注入した。32日目に、2.47グラムの反応混合物を注射器で抜き取り、ガラス板上で蒸発させた。これは、70 真空オープン中で4日間加熱したときに0.9 gへさらに乾燥する0.99 gのフィルムを与えた。37日目に、反応混合物を、約20 mLのパートレルX Fで1リットル丸底フラスコへ洗い出した。幾つかの沸騰石を加え、揮発分をゆっくりそして注意深く真空ポンプで除去した(激しい発泡、次に磁気攪拌にもかかわらず泡立ち)。ポンプ真空下3日後に、フラスコを逆さまにし、その内容物を、75 真空オープン中で暖めながら2.5日間にわたってテフロン内張トレイに流れ出させた。

#### 【0125】

いったん冷却した生成物は、83.68 gの無色透明な、脆い、幾分粘着性の固体であった。1%溶液は、フルオリナート(Fluorinert) FC-75、およびパーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)であると考えられる3 Mによって製造される電子溶媒中25 で0.0278 d L / gの固有粘度を有した。DSC(示差走査熱量測定法)は、N<sub>2</sub>下10 /分での二次加熱で6.4 にTgを示す。SECは、フルテック(Flutec) PP11[パーフルオロ(テトラデカヒドロフェナントレン)]溶媒中125で行ったときに対ポリスチレンでMn = 約4300およびMw = 9900であることを見いだした。熱重量分析(TGA)で、約300 で急速な減量が始まって、2.8%減量が室温約250 で観察された。

#### 【0126】

(b) PSEPV Eスルホニルフルオリドホモポリマーの酸ホモポリマーへの変換のための加水分解: )

スルホニルフルオリドホモポリマーを次の順で変換した:

1) 15.36 g (34.43ミリ当量S O<sub>2</sub> F)のスルホニルフルオリドポリマーを変換のために使用した。

2) 142.17 gの50:50メタノール/水(v/v)をポリマーに加え、9.75% w/wポリマー/溶媒をもたらしした。ポリマー/溶媒混合物は溶液ではなかった。

3) 13.23 gの(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(137.68ミリ当量)を加えた。

1) 油浴を、反応混合物が無色透明および均質になるまで70 に加熱した。

2) 小サンプルを取り出し、乾燥させた。<sup>19</sup>F-NMRは、約40の不存在を示し、スルホニルフルオリドが検出限界より下に加水分解されたことを示唆した。

6) 混合物をボトルに移し、それにアンバーリスト(Amberlyst) 15樹脂(58.60 g、275.42ミリ当量)をゆっくり加えた。このスラリーを約2時間振とうした(roll)。

7) スラリーを、粗いフリット漏斗(Coarse Fritted Funnel)を通して真空濾過した。

8) 濾液を予め洗浄したボトルに戻した。

9) 予めリンスした(必要に応じて)ダウエックス・モノスフェア(DOWEX Mo

10

20

30

40

50

nosphere) 550A(OH)(56.02g、68.86ミリ当量)およびアンバーリスト15樹脂(14.65g、68.86ミリ当量)をポリマー溶液に加えた。

10) 生じたスラリーを約2時間振とうした。

11) 工程7~10を繰り返すこと。

12) スラリーを、粗いフリット漏斗を通して真空濾過した。

13) ポリマー溶液を予め洗浄したボトルに戻し、それにアンバーリスト15樹脂(18.31g、86.06ミリ当量)を加えた。このスラリーを約2時間振とうした。

14) スラリーを、粗いフリット漏斗を通して真空濾過した。

15) 濾液を大きな、すなわち3L丸底フラスコに移し、メタノールを減圧下に除去し、水溶液のみを残した。

10

#### 【0127】

水中最終濃度22.2%(w/w)のスルホン酸PSEPVEホモポリマーを製造した。イオンクロマトグラフィー(Ion Chromatography)は、1グラムの水性液体が14.5ppm(百万部当たりの部)ナトリウム、5.9ppmカリウムおよび6.8ppmカルシウムを含有するに過ぎないことを示す。それらは微量の汚染物質であり、多分、使用した容器からである。

#### 【0128】

(実施例2)

本実施例は、ITOの第1層をポリ(PSEPVE)スルホン酸の第2層でスピンコートされた複合導体を例示する。

20

#### 【0129】

2.16%(w/w)の実施例1で製造したポリ(PSEPVE)のスルホン酸は1.1のpHを有する。それを、オゾン処理したITO表面上へ0.45μmHVフィルターを通して濾過した。スピンコーターを3,000RPM、60秒間にセットした。フィルムは空气中120℃で10分間ベークされ、16nm(ナノメートル)であると測定された。サンプルをケルビンプローブセルに充填した。サンプルとプローブ先端との間の接触電位差(CPD)は2.17ボルトであると測定された。酸改質表面の仕事関数は次に、0.69ボルトである金フィルムの予め測定されたCPDを基準として6.18eVであると計算される。

#### 【0130】

30

スルホン酸ホモポリマーがコロイド形態または溶液中で存在するかどうかを決定するために、水性スルホン酸PSEPVEを先ず、流れる窒素で乾燥させた。乾燥した固体は容易に水に戻った。乾燥した固形分の一部を、少ない流れの窒素をオープンチャンバーに流しながら120℃で2時間真空オープン中に入れた。ベークした固形分はまた、周囲温度で直ぐに水に戻った。ベーク温度は、TGAに基づくスルホン酸PSEPVEホモポリマーの分解温度よりはるかに低い。固形分がコロイドとして存在したならば、ベークはコロイドを合体させて固形分を水に不溶性にするであろう。ポリマーは水中の溶液として存在するので、それは、透明な導体または半導体上で層の厚さを調節することを非常に容易にする。必要に応じて、透明な半導体または導体上に単層を製造することさえも可能である。

40

#### 【0131】

(実施例3)

本実施例は、ITOの第1層をpH2.9に調整されたポリ(PSEPVE)スルホン酸の第2層でスピンコートされた複合導体の仕事関数を例示する。

#### 【0132】

実施例1で製造したポリ(PSEPVE)のスルホン酸の小サンプルを、希NaOH/水溶液でpH2.9に調整した。pH2.9溶液は7.5%ポリマー酸およびナトリウム塩を有する。それを、オゾン処理したITO表面上へ0.45μmHVフィルターを通して濾過した。スピンコーターを3,000RPM、60秒間にセットした。フィルムは空气中120℃で10分間ベークされ、48nm(ナノメートル)であると測定された。サ

50

サンプルをケルビンプローブセルに充填した。サンプルとプローブ先端との間の接触電位差 (CPD) は 1.43 ボルトであると測定された。部分中和されたポリ (PSEPV E) 酸で沈積された ITO 表面の仕事関数は、0.69 ボルトである金フィルムの予め測定された CPD を基準として 5.44 eV であると計算される。実施例 1 と比較すると、ポリ (PSEPV E) ホモポリマーのスルホン酸へのカチオンの添加が仕事関数の増大に減少した影響を与えることは明らかである。しかしながら、それは依然として、比較例 1 に示される ITO より高い。

【0133】

(比較例 A)

本比較例は ITO の仕事関数を例示する。

10

【0134】

表面改質のために使用される ITO 基材片を UV - オゾンで 10 分間処理した。サンプルを、ITO がケルビンプローブ先端に面する状態で、ケルビンプローブセルに充填した。ITO とプローブ先端との間の接触電位差 (CPD) は 0.69 ボルトであると測定された。該表面の仕事関数は、0.69 ボルトである金フィルムの予め測定された CPD を基準として 4.9 eV であると計算される。ITO の仕事関数は、実施例 2 に例示されるスルホン酸 PVEPVE ホモポリマーでの改質表面の仕事関数 (6.18 eV) よりはるかに低い。

【0135】

(比較例 B)

本比較例は、ポリ (スチレンスルホン酸)、非フッ素化ポリマー酸でスピンコートした ITO の仕事関数を例示する。

20

【0136】

本比較例では、ポリサイエンス (Poly Sciences) から購入した、ポリ (スチレンスルホン酸)、PSSA、カトログ # 08770 を、ITO 表面上の表面コーティングのために使用した。それは、水中に 30% (w/w) PSSA を含有する。それを水で 2.57% (w/w) に希釈し、オゾン処理した ITO 表面上へ 0.45  $\mu$ m HV フィルターを通して濾過した。スピンコーターを 3,000 RPM、60 秒間にセットした。フィルムは空气中 120 で 10 分間ベークされ、30 nm であると測定された。サンプルをケルビンプローブセルに充填した。サンプルとプローブ先端との間の接触電位差 (CPD) は 0.77 ボルトであると測定された。酸改質表面の仕事関数は次に、0.69 ボルトである金フィルムの予め測定された CPD を基準として 4.8 eV であると計算される。仕事関数は、実施例 2 に例示されるスルホン酸 PVEPVE ホモポリマーでの改質表面の仕事関数 (6.18 eV) よりはるかに低い。

30

【0137】

(実施例 4)

本実施例は、その後スルホン酸形に変換される、テトラフルオロエチレン (TFE) と 3,3,4 - トリフルオロ - 4 - (パーフルオロスルホニルエトキシ) - トリシクロ [4.2.1.0<sup>2,5</sup>] - ノナ - 7 - エン (NBD - PSEPV E) とのコポリマーの製造を例示する。生じたポリマーは、スルホン酸形で「TFE / NBD - PSEPV E」と略記される。本酸コポリマーは、複合導体で第 2 層として使用されることになる。

40

【0138】

(a) 3,3,4 - トリフルオロ - 4 - (パーフルオロスルホニルエトキシ) - トリシクロ [4.2.1.0<sup>2,5</sup>] - ノナ - 7 - エン (NBD - PSEPV E) の合成:

1000 mL ハステロイ (Hastelloy) C276 反応容器に、2,5 - ノルボルナジエン (98%、アルドリッチ (Aldrich)、100 g) と、ヒドロキノン (0.5 g) との混合物を装入した。容器を -6 に冷却し、-20 PSIG に排気し、窒素でパージした。圧力を再び -20 PSIG に下げ、2 - (1,2,2 - トリフルオロビニルオキシ) - 1,1,2,2 - テトラフルオロエタンスルホニルフルオリド (305 g) を加えた。容器を攪拌し、190 に加熱し、その時点で内圧は 120 PSIG であっ

50



た。反応温度を190 に6時間維持した。圧力が47PSIGに低下し、その時点で容器をガス抜きし、25 に冷却した。

【0139】

粗モノマーを、回転バンド塔を用いて蒸留(40トル、2100RPMでBP=110~120 )して異性体の混合物からなる361gの無色液体を与えた。化学構造は、GCMSと<sup>19</sup>Fおよび<sup>1</sup>H NMRとの両方によって確認した。MS:m/e 372(M<sup>+</sup>)、353(ベース、M<sup>+</sup>-F)、289(M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>F)、173(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>)。

【0140】

(b)TFEおよびNBD-PSEVEスルホニルフルオリドコポリマーの合成: )  
400mL圧力容器を窒素で掃引し、74.4g(0.20モル)のNBD-PSEVE、50mLのソルカン(Solkane)365mfc(1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン)および0.80gのパーカドックス(Perkadox)(登録商標)16Nを装入した。容器を密閉し、ドライアイスで冷却し、排気し、30g(0.30モル)のTFEを装入した。容器内容物を50 に加熱し、内圧が194psiから164psiに低下しながら18時間攪拌した。容器を室温に冷却し、1気圧にガス抜きした。容器内容物を過剰のヘキサンへゆっくり加えた。固体を濾過し、ヘキサンで洗浄し、真空オーブン中約80 で乾燥させた。32.3gの白色コポリマーを単離した。そのフッ素NMRスペクトルは、+44.7(1F,SO<sub>2</sub>F)、-74~-87(2F,OCF<sub>2</sub>)、-95~-125(CF<sub>2</sub>,NBD-PSEVEからの4FおよびTFEからの4F)、-132.1(1F,CF)にピークを示した。NMRの積分から、ポリマー組成は、48%TFEおよび52%NBD-PSEVEであると計算された。GPC分析:Mn=9500,Mw=17300,Mw/Mn=1.82。DSC:207 にTg。分析:実測値:C,33.83;H,1.84;F,45.57。

【0141】

b)TFE/NBD-PSEVEスルホニルフルオリドコポリマーの酸コポリマーへの変換のための加水分解:

TFE/NBD-PSEVEのスルホニルフルオリドポリマーを次の順で変換した:

1)20.00g(31.33ミリ当量SO<sub>2</sub>F)のポリマーを変換のために使用した。

2)750mLの50:50メタノール/水(v/v)をポリマーに加えた。ポリマー/溶媒混合物は溶液であった。

3)12.04gの(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(125.30ミリ当量)を加えた。

4)油浴を、反応混合物が無色透明および均質になるまで70 に加熱した。

5)小サンプルを取り出し、乾燥させた。<sup>19</sup>F-NMRは、約40の不存在を示し、スルホニルフルオリドが検出限界より下に加水分解されたことを示唆した。

6)メタノールを、攪拌、N<sub>2</sub>流れおよび50 を用いることによって蒸発させた。これはポリマーをゲル化させた。

7)DI水を、ゲル粒子を再溶解させようとして加えた。

8)混合物を予めリンスしたボトルに戻し、予めリンスしたダウエックス・モノスフェア550A(OH)(205.6g、252.7ミリ当量)をポリマー/溶媒溶液に加えた。このスラリーを約4時間振とうした。

9)スラリーを、粗いフリット漏斗を通して真空濾過した。

10)濾液を予め洗浄したボトルに戻した。

11)予めリンスしたダウエックス・モノスフェア550A(OH)(212g、260.6ミリ当量)をポリマー/溶媒溶液に加えた。このスラリーを約4時間振とうした。

12)スラリーを、粗いフリット漏斗を通して真空濾過した。

13)濾液を予め洗浄したボトルに戻した。

14)アンバーリスト15(67.83g、318.8ミリ当量)をポリマー/溶媒溶液に加えた。このスラリーを一晩振とうした。

15) スラリーを、粗いフリット漏斗を通して真空濾過した。

16) 濾液を予め洗浄したボトルに戻した。

17) アンバーリスト15 (72.52 g、340.8ミリ当量) をポリマー / 溶媒溶液に加えた。このスラリーを一晩振とうした。

18) スラリーを、粗いフリット漏斗を通して真空濾過した。

19) 濾液を予め洗浄したボトルに戻した。

#### 【0142】

水中最終濃度4.10% (w/w) のTFE/NBD-PSEVEスルホン酸コポリマーを製造した。イオンクロマトグラフィーは、1グラムの水性液体が5.5 ppmカルシウムを含有するに過ぎないことを示す。それは微量の汚染物質であり、多分、使用した容器からである。

#### 【0143】

##### (実施例5)

本実施例は、ITOの第1層をポリ(TFE/NBD-PSEVE)スルホン酸の第2層でスピコートされた複合導体の仕事関数を例示する。

#### 【0144】

1.04% (w/w) の実施例4で製造したポリ(TFE/NBD-PSEVE)スルホン酸を、オゾン処理したITO表面上へ0.45 μm HVフィルターを通して濾過した。スピコーターを3,000 RPM、60秒間にセットした。フィルムを空气中120で10分間ベークした。ITO上のポリマー層は薄すぎて測定できなかった。サンプルをケルビンプローブセルに充填した。サンプルとプローブ先端との間の接触電位差(CPD)は2.12ボルトであると測定された。酸改質表面の仕事関数は次に、0.69ボルトである金フィルムの予め測定されたCPDを基準として6.13 eVであると計算される。仕事関数は、16 nm厚さのPSEVEホモポリマー-sルホン酸でコートされたITOのそれとほぼ同じものである。厚さの比較は、高い仕事関数がPSEVEホモポリマー-sルホン酸の薄い層でもまた達成できることを明らかに示す。

#### 【0145】

##### (実施例6)

本実施例は、21の重合度を有するポリ(パーフルオロブタン-sルホンイミド)の製造を例示する。

#### 【0146】

窒素パージしたグローブボックス内部で、攪拌バー、還流冷却器、およびセプタムを備えた乾燥50 mL丸底フラスコ(RBF)に、パーフルオロブタン-1,4-ジスルホンジフルオリド(3.662 g、10ミリモル)、無水アセトニトリル(15 mL)、パーフルオロブタン-1,4-ジスルホンアミド(3.602 g、10ミリモル)、および無水トリエチルアミン(5.6 mL、40ミリモル)を装入した。溶液を、窒素下に一晚還流に加熱した。溶液を500 mLのRBFに移し、水酸化ナトリウム(1.65 g、41ミリモル)、塩化カルシウム(1.11 g、10ミリモル)、および200 mL脱イオン水で処理した。溶液を減圧下にロータリーエバポレーターで蒸発させ、残留物を真空下に乾燥させた。<sup>1</sup>H NMR(DMSO)は、トリエチルアミンの不存在を示した。残留物を200 mL脱イオン水に溶解させ、脱色炭で処理し、還流に加熱した。冷却した混合物を、フィルター助剤で処理し、窒素圧をかけることによってガラスミクロ繊維プレフィルターおよび5.0 μm PTFEメンブランフィルターを装着したステンレススチール・フィルター漏斗を用いて濾過した。フィルターを追加の脱イオン水で洗浄して溶液を400 mLに希釈した。無色透明な溶液を、メタノール、引き続き水で洗浄し、そして250 mLの1 N塩酸、引き続き脱イオン水で溶出することによって順化させた、200 gのダウエックス(登録商標)50WX8-100イオン交換樹脂(強酸性、8%架橋、50~100メッシュ)を含有するイオン交換カラムを通してゆっくり溶出させた。酸性水性分画を、追加の脱イオン水でカラムを溶出させることによって集め、減圧下にロータリーエバポレーターで蒸発させ、残留物を真空下に乾燥させて87.9%収率のために6.03

10

20

30

40

50

gを与えた。 $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $-120.95$  (m,  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ),  $-113.78$  (m,  $2-\text{CF}_2-\text{SO}_2-$ )。それぞれ、 $-114.33$ および $-115.45$ のスルホンアミド( $-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ )およびスルホン酸( $-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ )末端基ピースについての積分は、9, 430の数平均分子量になる、27の重合度を示唆した。

#### 【0147】

##### (実施例7)

本実施例は、ITOの第1層をポリ(パーフルオロブタンスルホンイミド)の第2層でスピンコートされた複合導体の仕事関数を例示する。

#### 【0148】

実施例6に例示されたものに類似の重合を、ポリ(パーフルオロブタンスルホンイミド)を製造するために実施した。この重合で、12の重合度(DP)が得られた。水中1.54% (w/w)のポリ(パーフルオロブタンスルホンイミド)を製造し、オゾン処理したITO表面上へ0.45  $\mu\text{m}$  HVフィルターを通して濾過した。スピンコーターを3,000 RPM、60秒間にセットした。フィルムを次に空气中120で10分間ベークした。ベークしたフィルムは平滑ではなく、従って厚さは変わった。不均質性は多分、ポリマーの低い分子量のためである。サンプルをケルビンプローブセルに充填した。サンプルとプローブ先端との間の接触電位差(CPD)は1.80ボルトであると測定された。酸改質表面の仕事関数は次に、0.69ボルトである金フィルムの予め測定されたCPDを基準として5.81 eVであると計算される。仕事関数は依然として、比較例1に例示されるUV-オゾン処理ITOのそれ(4.9 eV)よりはるかに高い。それはまた、ポリ(スチレンスルホン酸)改質ITO表面のそれ(4.8 eV)よりはるかに高い。

#### 【0149】

##### (実施例8)

本実施例は、ITOの第1層をナフィオン(登録商標)、ポリ(パーフルオロエチレンエーテルスルホン酸)の第2層でスピンコートされた複合導体の仕事関数を例示する。

#### 【0150】

1050のEWを有するナフィオン(登録商標)の25% (w/w)水性コロイド分散系を、温度が約270であったことを除いて、米国特許公報(特許文献11)、実施例1、パート2の手順に類似の手順を用いて製造した。分散系を水で希釈して重合用の12% (w/w)分散系を形成した。

#### 【0151】

2.02% (w/w)のナフィオン(登録商標)を、オゾン処理したITO表面上へ0.45  $\mu\text{m}$  HVフィルターを通して濾過した。スピンコーターを3,000 RPM、60秒間にセットした。フィルムは空气中120で10分間ベークされ、12 nmであると測定された。サンプルをケルビンプローブセルに充填した。サンプルとプローブ先端との間の接触電位差(CPD)は1.87ボルトであると測定された。酸改質表面の仕事関数は次に、0.69ボルトである金フィルムの予め測定されたCPDを基準として5.9 eVであると計算される。仕事関数はまた高いが、実施例2に例示されるような16 nm厚さのPSEPVホモポリマー-スルホン酸でコートされたITOのそれ(6.12 eV)、および実施例5に例示されるようなポリ(TFE/NBD-PSEPV)スルホン酸でスピンコートされたITOのそれ(6.13 eV)ほどに高くない。後者2つの酸は水中の溶液として存在する。この比較は、水中に溶液として存在するフルオロポリマー酸またはパーフルオロポリマー酸が単層などの、特に極めて薄い層沈積のために好ましい可能性があることを示す。

#### 【0152】

一般的な記載または実施例で上に記載された作業の全てが必要とされるわけではないこと、ある特定の作業の一部が必要とされないことがあること、および1つまたは複数のさらなる作業が記載されたものに加えて行われてもよいことに留意されたい。さらに、作業がリストされる順番は、必ずしも、それらが行われる順番ではない。

## 【 0 1 5 3 】

前述の明細書で、概念は、具体的な実施形態に関連して記載されてきた。しかしながら、当業者は、様々な修正および変更が特許請求の範囲に記載されるような本発明の範囲から逸脱することなく行われ得ることを理解する。従って、本明細書および図は、限定的な意味でよりむしろ例示的な意味で考えられるべきであり、全てのかかる修正は本発明の範囲内に含まれることを意図される。

## 【 0 1 5 4 】

利益、他の利点、および問題の解決策は、具体的な実施形態に関連して記載されてきた。しかしながら、利益、利点、問題の解決策、および任意の利益、利点、または解決策を発生させるかまたはそれらをより明白にさせ得る任意の特徴は、特許請求の範囲の任意のまたは全ての決定的に重要な、必要な、または本質的な特徴と解釈されるべきではない。

10

## 【 0 1 5 5 】

ある種の特徴は、明確にするために、別個の実施形態との関連で本明細書に記載され、また単一実施形態で組み合わせ提供されてもよいことが理解されるべきである。逆に、簡潔にするために、単一実施形態との関連で記載される様々な特徴はまた、別々にまたは任意の副次的な組み合わせで提供されてもよい。本明細書で指定される様々な範囲での数値の使用は、規定の範囲内の最小値および最大値の前に単語「約」が付されているかのように、近似値として記載される。このように、規定の範囲の上限および下限の僅かな変動値は、範囲内の値と同じ結果を実質的に達成するために用いることができる。同様に、これらの範囲の開示は、1つの値の構成要素の幾つかが異なる値のそれらと混合されるときに結果として生じ得る分数値を含む最小平均値と最大平均値との間のあらゆる値を含む連続の範囲と意図される。さらに、より広いおよびより狭い範囲が開示されるとき、一範囲からの最小値を別の範囲からの最大値と適合させること、そして逆もまた同様に、本発明の趣旨内である。

20

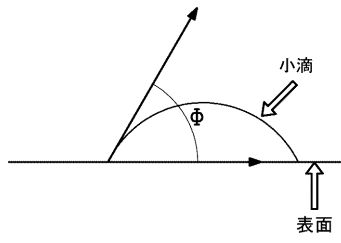
## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 1 5 6 】

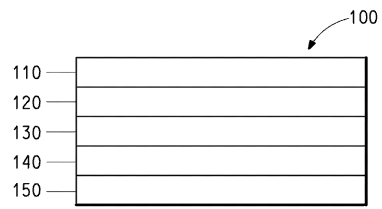
【図 1】接触角を例示する線図である。

【図 2】有機電子デバイスの例示を含む図である。

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**C 0 8 F 14/26 (2006.01)** C 0 8 F 14/26

- (72)発明者 チェ - シュン スウ  
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 8 デラウェア州 ウィルミントン マーメイド ブールバード 4 8  
 0 3
- (72)発明者 エリック モーリス スミス  
 アメリカ合衆国 1 9 7 0 7 デラウェア州 ホッケシン スプリングハウス レーン 3 5 9
- (72)発明者 ダニエル ディヴィッド レクルークス  
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 3 デラウェア州 ウィルミントン ウェストクリフ ロード 7 3 0
- (72)発明者 ショーン イエイスリー  
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 4 デラウェア州 ニューポート ウェスト エアー ストリート 2  
 1 8
- (72)発明者 ヒャルティ スクラソン  
 アメリカ合衆国 9 3 4 2 7 カリフォルニア州 ビュエルトン ブルー ブロッサム ウェイ  
 5 4 6

審査官 前田 寛之

- (56)参考文献 特表2007-529607(JP,A)  
 特表2007-529610(JP,A)  
 特表2006-527277(JP,A)  
 特開2002-270369(JP,A)  
 特開2000-277256(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 5/14  
 C08F 12/30  
 C08F 14/26  
 C08G 73/00  
 H01L 51/50  
 H05B 33/28